



**ALEXANDRE PEREIRA DIAS**

**PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NO ESTADO DO RIO DE  
JANEIRO**

Trabalho de Conclusão de Curso

(Bacharelado em Geologia)

UFRJ

Rio de Janeiro

2009





UFRJ

**Alexandre Pereira Dias**

## **PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador:

Prof. Dr. José Mário Coelho

Rio de Janeiro

Julho/2009



DIAS, Alexandre Pereira

Produção de carbonato de cálcio no Estado do Rio de Janeiro / Alexandre Pereira Dias - - Rio de Janeiro: UFRJ / IGeo, 2009.

41 p. : il.; 30cm

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 2009.

Orientador: José Mário Coelho

1. Geologia. 2. Geologia Econômica – Trabalho de Conclusão de Curso. I. Coelho, José Mário. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia. III. Título.



Alexandre Pereira Dias

## PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador:

Prof. Dr. José Mário Coelho

Aprovada em: 09/07/2009

Por:

---

Orientador: Prof. Dr. José Mário Coelho (UFRJ)

---

Prof. Dr. Julio Cezar Mendes (UFRJ)

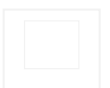
---

Dr. Adão Benvindo da Luz (CETEM)

UFRJ

Rio de Janeiro

2009



## **Agradecimentos**

Agradeço a Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo suporte e oportunidade de adquirir conhecimento e ensinamentos que serão utilizados na minha vida profissional. Agradeço aos professores que foram fundamentais na minha formação. Principalmente ao meu orientador José Mario Coelho. Aos funcionários do departamento, que atenderam as minhas necessidades durante os anos acadêmicos. Agradeço minha família pelo apoio, amor, carinho e compreensão que foram muito importantes ao longo da minha vida. Agradeço muito aos meus amigos que ajudaram nessa fase da vida, e que sempre acreditaram em mim. Aos amigos da geologia da turma de 2003, companheiros dessa vida universitária.

## Resumo

DIAS, Alexandre Pereira. **Produção de carbonato de cálcio no Estado do Rio de Janeiro**. 2009. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

O carbonato de cálcio, derivado de rochas carbonáticas, tanto o natural quanto o precipitado, possui uma larga utilização nas indústrias químicas, de papel, de vidro e entre outras. Este trabalho tem como objetivo analisar a produção e a fonte de suprimento das rochas carbonáticas. Como metodologia foi realizado levantamento bibliográfico, análise de dados disponibilizados pelo DNPM, levantamento da produção fluminense e nacional. São apresentados a disponibilidade e o potencial das rochas calcárias no Estado do Rio de Janeiro para produção de carbonato de cálcio precipitado. Verifica-se que o Rio de Janeiro possui uma grande dotação mineral deste tipo de rocha que satisfaz às exigências do mercado produtor de carbonato de cálcio. O Estado do Rio de Janeiro produz os dois tipos de carbonato de cálcio, mas só uma empresa é produtora do carbonato precipitado, a Quimbarra, localizada no município de Barra do Piraí, empresa recentemente adquirida pelo grupo Imerys.

Palavras-chave: rochas carbonáticas; carbonato de cálcio precipitado; Estado do Rio de Janeiro.

## Abstract

DIAS, Alexandre Pereira. **Production of calcium carbonate in State of Rio de Janeiro**. 2009. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

The calcium carbonate, derived from carbonatic rocks, both the natural and the precipitate, has a wide use in chemical, paper, and glass industries, among others. This work aims to analyze the production and source of supply of carbonatic rocks. The methodology used consisted of bibliographic research, analysis of data provided by the DNPM and a survey of the domestic production as well as the production in the state of Rio de Janeiro. The availability and potential of calcareous rocks in the State of Rio de Janeiro for the production of precipitate calcium carbonate is then given. It appears that the Rio de Janeiro has a high mineral endowment of this type of rock, which meets the requirements of the producers of calcium carbonate. The State of Rio de Janeiro produces two types of calcium carbonate, but only one company is producing the precipitate one, the Quimbarra, located in Barra do Pirai, a company recently acquired by Imerys group.

Key-Words: carbonatic rocks, precipitated calcium carbonate, state of Rio de Janeiro

## Lista de figuras

Figura 1 Ocorrência de calcário e processo no Estado do Rio de Janeiro .....	5
Figura 2 Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro .....	15
Figura 3 À esquerda uma imagem do moinho Raymond e à direita um diagrama do circuito básico de moagem e classificação com esse moinho .....	23

## Lista de tabelas

Tabela 1 Análise química de uma amostra médio do minério.....	3
Tabela 2 Especificações do carbonato de cálcio para a fabricação de plástico.....	28
Tabela 3 Especificações do carbonato de cálcio para fabricação de tintas.....	29
Tabela 4 Principais insumos para fabricação de vidro plano.....	31
Tabela 5 Situação legal junto ao DNPM de carbonato no estado do Rio de Janeiro	32
Tabela 6 Reservas de carbonatos do Estado do Rio de Janeiro por município .....	34

## Lista de quadros

Quadro 1 Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns .....	4
Quadro 2 Empresas de mineração com concessão de lavra .....	33



## Sumário

Agradecimentos .....	iv
Resumo .....	v
Abstract .....	vi
Lista de figuras .....	vii
Lista de tabelas .....	vii
Lista de quadros .....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Materiais e Métodos.....	2
2. MINERALOGIA.....	2
3.ÁREA DE ESTUDO.....	5
3.1 Geologia Regional do Estado do Rio de Janeiro.....	6
3.2 Geologia Econômica do Estado do Rio de Janeiro.....	17
4. LAVRA E PROCESSAMENTO.....	19
4.1 Lavra.....	19
4.2 Processamento.....	20
4.2.1 Processamento de carbonato de cálcio natural.....	21
4.2.2 Obtenção de carbonato de cálcio precipitado – PCC.....	24
5. USOS/FUNÇÕES DOS CALCÁRIOS CALCÍTICO E DOLOMÍTICO.....	26
5.1 Uso do carbonato de cálcio natural na indústria de papel.....	26

5.2	Uso do carbonato de cálcio natural na indústria de plásticos.....	27
5.3	Uso do carbonato de cálcio na indústria de tintas.....	28
5.4	Uso dos carbonatos de cálcio e magnésio na indústria de vidros.....	29
5.5	Uso do carbonato de cálcio na indústria cerâmica.....	31
6.	MERCADO PRODUTOR.....	32
7.	CONCLUSÕES.....	36
8.	BIBLIOGRAFIA.....	37

## 1. INTRODUÇÃO

O carbonato de cálcio é um mineral que possui larga escala para fins industriais, se destacando: as indústrias de papel, plásticos, tintas, vidros e de cerâmica.

O calcário é encontrado em todos os continentes e extraído de depósitos que variam desde o Pré-Cambriano até o Holoceno. As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis. A ocorrência de calcário com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo (Sampaio & Almeida, 2008).

O calcário é a rocha carbonatada mais comum, seguida do dolomito e do mármore e são também as mais comercializadas em todo mundo.

Carbonato de cálcio natural é basicamente formado por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e aragonita, mineral com a mesma composição química da calcita, mas com estrutura cristalina diferente.

Outro tipo é o carbonato sintético, conhecido como carbonato de cálcio precipitado (PCC), obtido através da calcinação do calcário, formando cal ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono, seguido de carbonatação.

## **1.1 Objetivo**

Fazer um diagnóstico do mercado produtor de carbonato de cálcio no estado Rio de Janeiro. Outro ponto enfocado é a análise do potencial geológico para extração desse bem mineral no Estado do Rio de Janeiro.

## **1.2 Materiais e Métodos**

Inicialmente foi feita uma pesquisa bibliográfica referente à geologia regional do Estado do Rio de Janeiro e ao levantamento das características técnicas do carbonato de cálcio e suas aplicações. Posteriormente foi feita pesquisa no portal do DNPM para verificar a situação legal das empresas de mineração no Estado, referentes às rochas carbonáticas.

## **2. MINERALOGIA**

Calcários e dolomitos são as principais rochas carbonáticas usadas nas indústrias. Calcários são predominantemente compostos pelo mineral calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), e dolomitos pelo mineral dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) (Freas, R. C. et. al., 2006).

Os principais constituintes do calcário são: calcita, quartzo, grafita e carbonato de magnésio (Barros & Campos, 1990).

Na tabela 1 mostra a análise química de uma amostra de calcário.

Tabela 1  
Análise química de uma amostra médio do minério

Componentes	Teor (%)
RI (resíduos insolúvel (em HCl))	2,18
SiO <sub>2</sub> (óxido de silício)	1,23
CaCO <sub>3</sub> (Carbonato de cálcio)	96,20
MgCO <sub>3</sub> (carbonato de magnésio)	0,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido de ferro III)	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido de alumínio)	0,52
C (carbono)	0,95
BaO (óxido de bário)	0,00
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (sulfatos)	0,03

Fonte: Barros & Campos, 1990, modificado

Aragonita (CaCO<sub>3</sub>) possui a mesma composição química da calcita, mas com estrutura cristalina diferente, é metaestável e com o tempo se altera para a calcita. Seu aproveitamento econômico acontece apenas para os depósitos de conchas calcárias e oolitas. Outros minerais carbonáticos são: siderita (FeCO<sub>3</sub>), ankerita (Ca<sub>2</sub>MgFe(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) e magnesita (MgCO<sub>3</sub>), e são comumente associados com os calcários e dolomitos, mas geralmente em menores quantidades (Freas, R. C. et. al., 2006).

No quadro 1 encontram-se as propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

Quadro 1  
Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns

Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) CaO 56%	Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza 3 (escala Mohs). Densidade 2,72. Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e coloridas quando contém impurezas.
Dolomita $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ CaO 30, 4% MgO 21,95%	Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 2,87. Comumente ocorre nas cores, branca e rósea.
Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) CaO 56%	É menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 2,93 a 2,95. Comumente ocorre na forma hialina.
Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )	Cristais romboédricos, nas cores, castanha ou preta, são mais comuns. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 3,7 a 3,9.
Ankerita ( $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$ )	Ocorre no sistema hexagonal, comumente com cristais romboédricos. Dureza 3,5 a 4,5. Densidade 2,96 a 3,1. As cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.
Magnesita ( $\text{MgCO}_3$ )	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; em outras cores quando ocorrem impurezas.

Fonte: Sampaio & Almeida, 2008

Devido às suas propriedades físicas similares, os minerais carbonáticos não são facilmente distinguidos entre si. Desse modo, os recursos de análises químicas

e de difração de raios X, microscopia eletrônica, entre outros, são os mais utilizados para identificá-los (Freas, R. C. et. al., 2006).

### 3. ÁREA DE ESTUDO

O trabalho tem como área principal de estudo o Estado do Rio de Janeiro que possui uma área de 44.268 km<sup>2</sup>. (Figura 1).

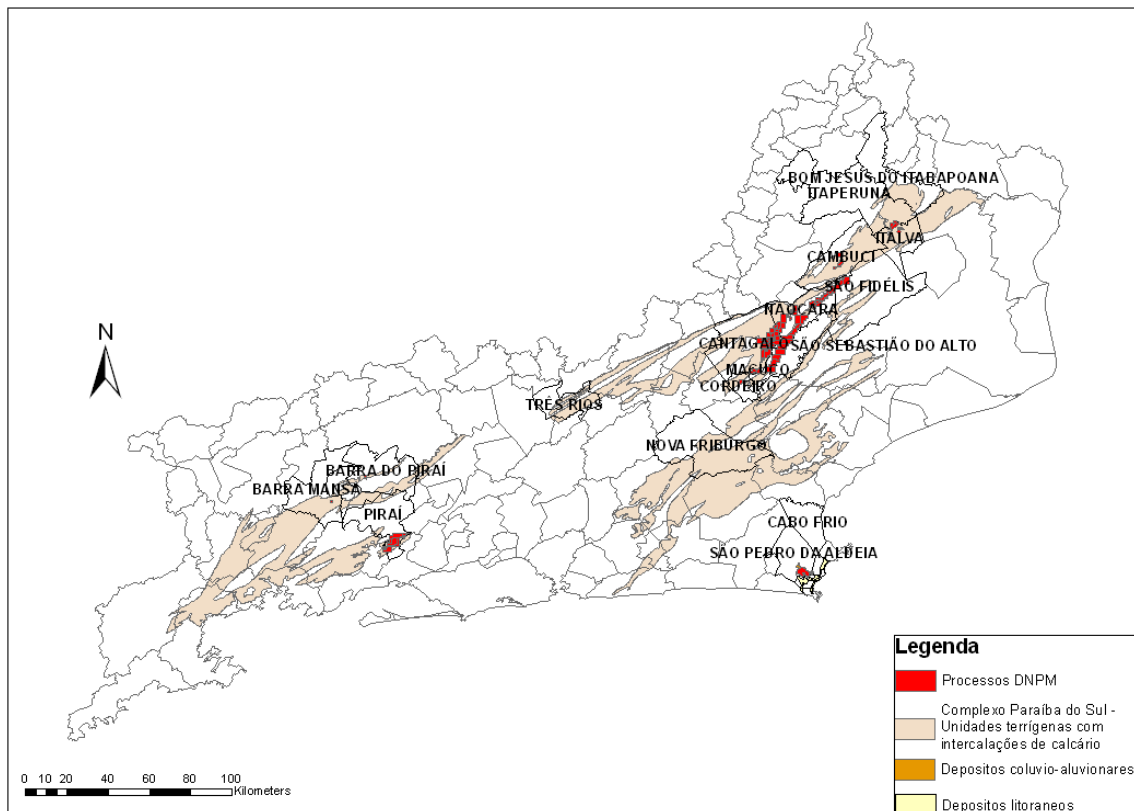


Figura 1: Ocorrência de calcário e processo no Estado do Rio de Janeiro

Fonte: Amorim, 2009

### **3.1. Geologia Regional do Rio de Janeiro**

O Estado do Rio de Janeiro possui uma geologia predominantemente formada por rochas do Arqueano, Proterozóico, Cambriano, sobressaindo-se migmatitos e gnaisses de diversos tipos, charnoquitos e granitos e bacias terciárias (Figura 2).

#### **Arqueano**

##### **- Complexo Mantiqueira**

O embasamento retrabalhado dos metassedimentos meso-neoproterozóicos no noroeste do estado é composto por ortognaisses e tonalíticos bandados do Complexo Mantiqueira (Barbosa, 1954, Ebert 1955, 1956a e 1956b) de idade arqueana (Cordani, et al. 1973).

Sua ocorrência é restrita ao extremo-noroeste do estado, próximo às divisas com os estados de Minas Gerais e São Paulo. Sua área de exposição é muito restrita, com cerca de 35km de comprimento na direção NE-SW por 4km de largura. Acha-se intercalado em metassedimentos do Complexo Embu, a sul, e do Grupo Andrelândia, a norte. A unidade é injetada pelos granitóides da Suíte Pedra Selada.

#### **Paleoproterozóico**

##### **- Complexo Região dos Lagos**

É constituído por ortognaisses bandados/dobrados, cinzentos, de composição tonalítica a granítica, com abundantes paleodiques anfibolíticos deformados. Em



alguns locais encontram-se parcialmente fundidos, com geração de venulações graníticas sintectônicas à deformação regional. Constitui um extenso bloco na região centro-leste do estado, com cerca de 125km de comprimento, com largura variável de 50km no sul e mínima de 4km mais a norte.

#### - Complexo Juiz de Fora

Este complexo inclui ortognaisses tipo TTG (tonalitos-trondhjemitos-granodioritos) com intercalações de gnaisses máficos, toleíticos (gnaisse bimodais) e ortognaisses potássicos. Foram caracterizadas duas unidades: a primeira, dominante e metamorfizada em fácies granulito, e a outra em fácies anfibolito. Intercalações de paragnaisses, genericamente designadas como Unidade Itaperuna por Barbosa & Grossi Sad (1983), foram desmembradas e passam a integrar o Complexo Paraíba do Sul. Ficam também excluídas desse complexo as rochas charnockíticas geradas no Ciclo Brasileiro, anteriormente confundidas com os gnaisses charnockíticos do complexo, e passam a integrar a Suíte Bela Joana. Aflora no quadrante noroeste do estado, próximo à divisa com o Estado de Minas Gerais, na forma de lentes estreitas e alongadas.

#### - Suíte Quirino

A Suíte Quirino foi descrita por Machado (1984) nos arredores das cidades de Vassouras, Paracambi e Valença. Entre as zonas de cisalhamento Paraíba do Sul e Valença. Posteriormente, a unidade foi estudada por Heilbron (1991, 1993), Machado et al. (1996), Valladares (1996), Valladares et al. (1997a) e Oliveira et al. (1999). Gnaisses correlatos afloram em uma extensa faixa de orientação geral NE-

SW, Heilbron (1993) estudando as rochas da oportunamente denominada “Suíte Intrusiva Quirino-Dorândia”, assinalou o caráter homogêneo destes gnaisses e interpretou o protólito dos mesmos como ortoderivado. O caráter intrusivo destas rochas foi inferido a partir da observação de xenólitos de quartzitos, rochas calcissilicáticas e anfibolitos, muito semelhantes às encaixantes (Complexo Paraíba do Sul).

### **Meso/neoproterozóico**

#### **- Complexo Andrelândia**

Ebert (1955) designou de Grupo Andrelândia os metassedimentos expostos na região da cidade homônima. Constitui uma estreita faixa composta por metassedimentos de fácies anfibolito, que ocupa o extremo NW do estado, junto à divisa com os estados de Minas Gerais e São Paulo. A faixa tem 32km de comprimento, com largura variando de 4 a 10km, daí estendendo-se para os dois estados limítrofes.

#### **- Complexo Embu**

A caracterização original do Complexo Embu é devida a Hasui (1975), que empregou o termo Complexo Embu para designar os migmatitos da base do Grupo Açungui em São Paulo. Ocorre na extremidade NW do estado, em uma extensa faixa de direção NE-SW, com 120km de comprimento e largura máxima de 16km no sul, estendendo-se daí para o estado de Minas Gerais. Apresenta importantes intercalações de granitos do tipo S, sendo a mais importante a do granito Rio Turvo

com 45km de comprimento e com 8km de largura média. Outras intercalações correspondem a ortognaisses granulíticos do Complexo Juiz de Fora.

#### - Complexo Paraíba do Sul

O Complexo Paraíba do Sul (CPS) representa uma unidade estratigráfica que sofreu grandes modificações nas caracterizações estratigráficas, petrográficas e tectônicas. Moraes Rego (1933) designou de “gneiss do Parahyba” a um conjunto de rochas contendo camadas lenticulares de calcários magnesianos. Rosier (1952) utilizou o termo “Complexo do Paraíba” para definir o gnaiss com plagioclásio, correlacionável ao “protogneis” de Lamago (1936), observado no vale do rio Paraíba do Sul. Nessa mesma região, Ebert (1955) definiu a “Série Paraíba” como sendo constituída de “quartzito basal, sedimentos clásticos, grauvacas, conglomerados, tilitos e calcários”. Em 1965, Rosier ampliou a assembléia litológica com a inclusão de gnaisses diversos e migmatitos, charnockitos, mármore, tactitos e “metaquartzitos”. Lima et al. (1981) empregaram pela primeira vez o termo Complexo Paraíba do Sul para designar o conjunto de gnaisses granadíferos e kinzigitos da região costeira, do vale do rio Doce ao Rio de Janeiro. Na literatura mais moderna, há uma tendência à hierarquização da unidade como Grupo e a subdivisão da unidade aqui cartografada como Complexo Paraíba do Sul em um Grupo Paraíba do Sul e um Grupo Itavaia (e.g. Heilbron et al., 2000). Litótipos anteriormente designados de leptinitos, leucognaisses, gnaisses facoidais e parte dos “migmatitos”, entre outros termos, foram mapeados como granitóides tipo S. Parte dos “gnaisse” mostraram-se produtos ortoderivados. Após a depuração conceitual e cartográfica foram definidas duas faixas principais de ocorrência do

complexo. Na primeira, exposta nas regiões ocidental e norte do estado, com grande continuidade física, estendendo-se desde a divisa com São Paulo até o Espírito Santo, foram distinguidas três unidades informais: São Fidélis, Italva e Itapruna. A outra faixa, em trabalhos anteriores designada Lumiar - Rio Bonito, com prolongamentos no sentido de Campos, está situada na região da serra do Mar e contém litótipos aqui agrupados na unidade São Fidélis. Várias lentes menos expressivas, em especial dessa última unidade, encontram-se dispersas em meio a rochas ortognáissicas, charnockíticas e granitóides, sendo uma das mais notáveis a definida na região da cidade do Rio de Janeiro.

#### - Complexo Búzios

Fonseca et al. (1979) designaram de Seqüência de Búzios aos paragneisses deste complexo expostos no cabo Búzios. No presente estudo, tendo em conta a similaridade tectono-estrutural e litológica com os metassedimentos expostos no cabo Búzios, tal unidade foi ampliada para NE, no sentido de Carapebus. Optou-se, também, de acordo com Schmitt et al. (1999 a), por incluir no Complexo Búzios as rochas supracrustais da serra de Sapetiba (São Pedro d'Aldeia) e da região entre Maricá, Saquarema e Casimiro de Abreu.

#### **Neoproterozóico/cambriano**

O Estado do Rio de Janeiro é caracterizado por abundante granitogênese neoproterozóica, associada à deformação e metamorfismo da seqüência metassedimentar do Complexo Paraíba do Sul, resultantes do Ciclo Orogênico

Brasiliense. Granitóides metaluminosos pré- a sincolisionais alcançam sua mais importante expressão nos batólitos Serra dos Órgãos e Rio Negro, incluindo associações calcioalcalinas expandidas (Complexo Rio Negro). Magmatismo peraluminoso, sincolisional, do tipo S, representado por granitóides intensamente deformados e estirados segundo o trend NE-SW, está relacionado predominantemente ao Batólito/Arco Rio de Janeiro, ocorrendo também no domínio Juiz de Fora. São associados aos metassedimentos do Complexo Paraíba do Sul, dos quais derivam por processos de fusão parcial. Também ocorrem inúmeros plútons calcioalcalinos de natureza milonítica, controlados pelas zonas de cisalhamento direcionais, e corpos não deformados, cuja distribuição aparentemente independe da estruturação principal do orógeno. O magmatismo tem sido atribuído à implantação de dois arcos magmáticos. Um mais jovem, denominado de Arco magmático Rio Doce, gerado entre 590 e 560Ma, e outro mais antigo, denominado de Arco magmático Rio Paraíba do Sul, implantado no intervalo de 580/590 a 620/650Ma (Figueiredo e Campos Neto, 1993; Wiedemann, 1993; Machado, 1997; Machado & Demange 1998). Recentemente, Tupinambá (1999) propôs a denominação de Arco Rio Negro para os ortognaisses homônimos que compõem o Domínio Serra do Mar. Um estudo recente de compartimentação tectono-magmática baseado em datações U-Pb convencionais e SHRIMP, além de Pb-Pb por evaporação permite o estabelecimento de uma estratigrafia granítica para o estado, relacionada aos sistemas de orógenos Brasiliense II e III. Esta repartição tectônica é aqui adotada e está associada a uma evolução magmática complexa, através da acreção de sucessivos arcos magmáticos, de W para E: Rio Negro/Serra dos Órgãos/ Rio de Janeiro.

## **Bacias Continentais Terciárias**

### **- Bacia de São José do Itaboraí**

A Bacia de São José do Itaboraí é uma depressão elíptica de orientação geral ENE, com dimensões máximas de 1.400m x 500m e espessura de sedimentos máxima em torno de 100m, situada cerca de 25km a leste da cidade de Niterói (Rodrigues Francisco & Cunha, 1978; Riccomini & Rodrigues Francisco, 1992). Essa bacia foi implantada sobre os granitóides neoproterozóicos, e compreende três unidades sedimentares: a Formação Itaboraí (Oliveira, 1956), de natureza carbonática e constituída por calcários travertinos intercalados com calcários clástico-argilosos (Ferrari, 1990), a Unidade Intermediária, composta por sedimentos rudáceo-psamíticos de idade Paleoceno Superior (Rodrigues Francisco & Cunha, 1978). Em discordância angular ocorre a Unidade Superior, também rudáceo-psamítica de idade pleistocênica (Rodrigues Francisco & Cunha, 1978; Riccomini & Rodrigues Francisco 1992). Um dique de rocha ultrabásica de aproximadamente 150m e direção N45\_E corta rochas do embasamento e sedimentos carbonáticos e conglomeráticos, terminando sob a forma de um derrame de lava ankaramítica (Klein & Valença, 1984).

### **- Bacia de Macacu**

A Bacia de Macacu aflora a nordeste da Baía de Guanabara, estendendo-se na direção ENE por aproximadamente 25km, com 15km de largura, nas imediações das cidades de Itaboraí e Magé, e da Ilha do Governador. A espessura conhecida da bacia é de aproximadamente 200m (Ferrari & Silva, 1997). O embasamento da bacia

é constituído de paragnaisses e rochas alcalinas. A Bacia de Macacu é constituída por duas unidades sedimentares: a Formação Macacu de Meis & Amador (1977), uma sucessão de lentes e camadas pouco espessas de sedimentos predominantemente arenosos, arredondados e pouco consolidados, de idade plio-pleistocênica; e a unidade “pré-Macacu”, definida pelos mesmos autores como “produto da colmatação de blocos tectonicamente rebaixados no Terciário Médio”.

#### - Grupo Barreiras

As flutuações do nível do mar e as alterações paleoclimáticas foram as principais causas da formação das planícies litorâneas brasileiras (Martin *et al.*, 1997). Uma das unidades mais expressivas da faixa litorânea é o Grupo Barreiras, que se estende desde o Amapá até o Rio de Janeiro (Batista *et al.*, 1984), aflorando sob a forma de extensos tabuleiros ou falésias de vários metros de altura. O Grupo Barreiras aflora na região de Carapebus-Quiçamã e, mais restritamente, próximo às cidades de Búzios e Macaé, sendo a área de maior expressão na região do delta do rio Paraíba do Sul. Esse pacote sedimentar é constituído de três unidades: areias grossas a conglomeráticas, com matriz caulínica e estruturas de estratificação cruzada planar na base do pacote; uma unidade intermediária composta de interlaminações de areias grossas quartzosas com matriz areno-argilosa e argilas arroxeadas levemente arenosas; e, no topo do pacote, um nível de argilas de cores vermelha e branca (Ferrari *et al.*, 1981).

- Bacia de Volta Redonda

A Bacia de Volta Redonda está encaixada em falhas normais, com orientação ocorre deslocada para SE com relação ao *trend* estrutural. Segundo Riccomini (1989) a sedimentação caracteriza ambientes continentais, com registros de sedimentação rudácea associada a leques aluviais proximais. Estes gradam lateralmente para fácies distais mais finas (Formação Resende) e para ambientes fluviais de rios anastomosados (Formação São Paulo) daí passando para uma sedimentação muito fina, de ambiente lacustre (Formação Tremembé). Esta última unidade litoestratigráfica não aflora no Estado do Rio de Janeiro. A sedimentação teria sido controlada, segundo o mesmo autor, pela implantação de um amplo sistema de riftes terciários, no Sudeste do Brasil.

- Bacia de Resende

Tem forma alongada na direção NE-SW com aproximadamente 50km de eixo maior. Está exposta no mesmo *trend* estrutural da Bacia de Taubaté.

- Bacia de Taubaté

A Bacia de Taubaté aflora numa área restrita, situada a oeste da cidade de Itatiaia.



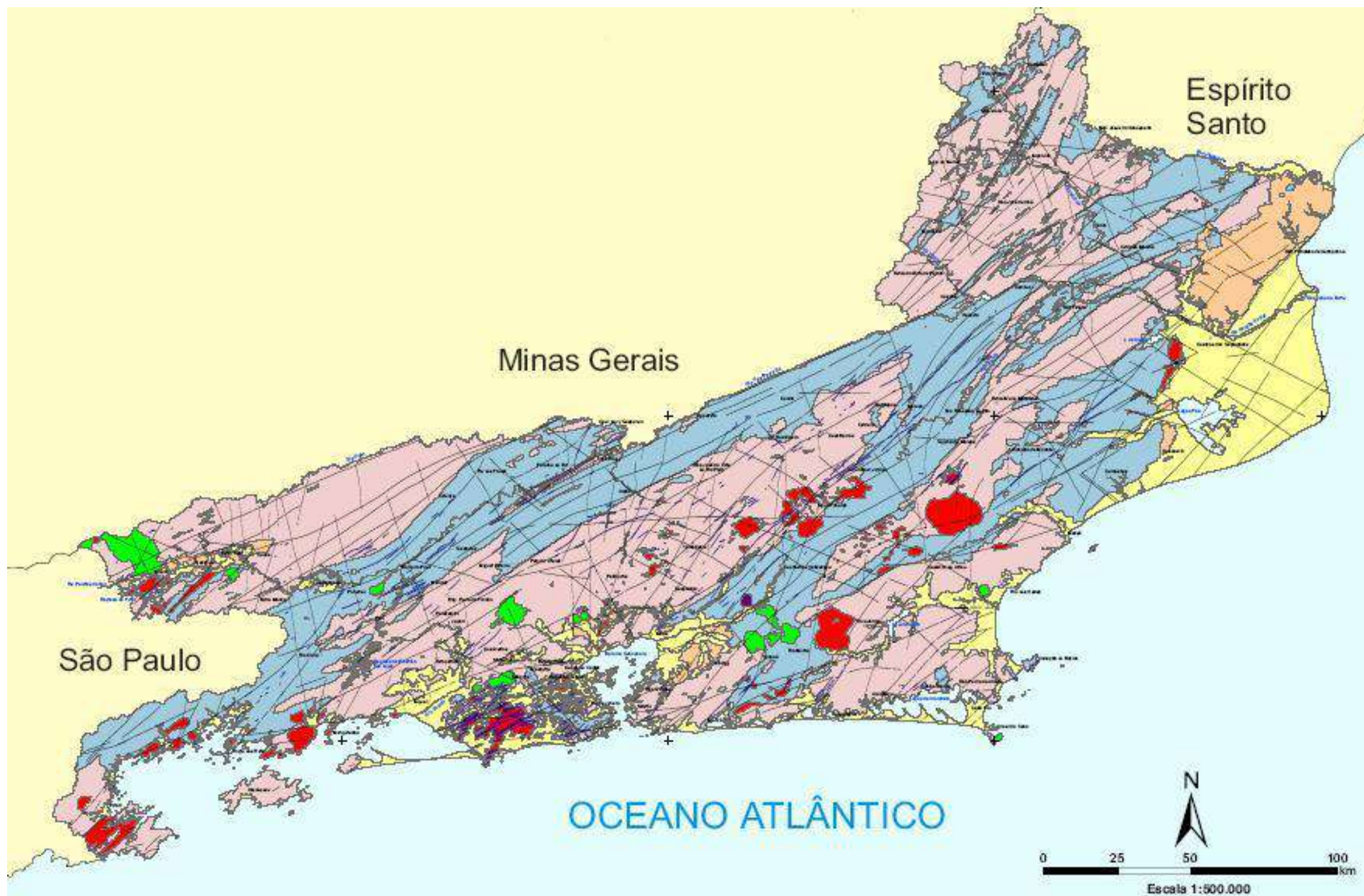




Figura 2: Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro  
Fonte: DRM, 2009, modificado





## Legenda Comentada:


Rochas sedimentares:


 **Sedimentos Quaternários** (recentes): representados por lamas, turfa, areias, cascalhos e conglomerados depositados entre o presente e 2 milhões de anos atrás. Esses sedimentos se concentram principalmente próximo ao litoral, nos vales dos rios, nas bordas das lagoas e nos brejos.

 **Sedimentos Terciários:** foram depositados entre 65 e 2 milhões de anos. São rochas sedimentares ou sedimentos inconsolidados, depositados por processos fluviais e marinhos. No Estado são representados principalmente pela Formação Barreiras e pelas bacias sedimentares de Campos, Resende e Itaboraí. Esta última se destaca por ser a única do Estado com ocorrência de fósseis de animais e vegetais. Uma bacia sedimentar é uma depressão do terreno onde os sedimentos se acumulam.

 **Rochas alcalinas:** São rochas magmáticas caracterizadas por serem ricas nos elementos Sódio e Potássio. A rocha alcalina mais comum do nosso estado é o Sienito (rocha predominante no maciço do Itatiaia, por exemplo). Dentre as rochas ígneas do Estado, as alcalinas são as mais novas, tendo se formado entre 70 e 40 milhões de anos.


 **Diques de Diabásio:** são rochas magmáticas com a presença de minerais ricos em ferro e magnésio. Conhecida popularmente como "pedra-ferro". Sua composição é semelhante a das lavas do fundo dos oceanos e sua origem está ligada a abertura do oceano Atlântico, quando o continente sul-americano se separou do africano, há cerca de 130 milhões de anos. A idade dos granitos homogêneos e das rochas básicas é de cerca de 500 milhões de anos.


 **Granitos homogêneos:** Dentre as rochas ígneas que não sofreram metamorfismo no Estado, os granitos são as mais comuns. São constituídos basicamente pelos minerais, quartzo, feldspato e biotita, que podem ocorrer em proporções variadas.


 **Rochas básicas:** devido à escala do mapa, somente um único corpo rochoso com esta composição pode ser representado: o Complexo Gleba Ribeira. Tem composição bastante diferente dos granitos, sendo mais semelhante à dos diques de diabásio.

### Rochas metamórficas

As rochas metamórficas são as mais abundantes do Estado, representando mais de 80% do seu território. Possuem idades desde 500 milhões de anos até superiores 2 bilhões de anos.

 **Rochas ortoderivadas:** Formadas a partir do metamorfismo sobre rochas ígneas. As rochas ortoderivadas mais comuns no Estado são os chamados ortognaisses, que possuem uma composição semelhante ao granito, mas que mostram uma estrutura planar bem desenvolvida que os geólogos chamam de foliação.

 **Rochas paraderivadas:** Formadas a partir do metamorfismo das rochas sedimentares, podendo ser também chamadas de metassedimentares. As mais comuns no Estado do Rio de Janeiro são os paragnaisses, que possuem minerais típicos de metamorfismo sobre sedimentos, como a sillimanita e a granada (mineral vermelho ou rosa, com brilho de vidro). Os mármore de Cantagalo e Italva são rochas metassedimentares que indicam ter havido um grande depósito de corais num mar existente na região há cerca de 1 bilhão de anos atrás.

 **Falhas, Fraturas e Dobras:** estruturas de reação das rochas a esforços por ela sofridos. Dependendo das condições de pressão e temperatura, uma rocha pode ser dobrada (deformação dúctil = flexível). Por vezes, o esforço sobre as rochas geram fraturas (deformação rúptil = que quebra). Quando, numa fratura, um bloco de rocha se movimenta em relação ao outro, a estrutura resultante é denominada falha.

Fonte: DRM, 2009

### **3.2. Geologia Econômica do Estado do Rio de Janeiro**

A geologia econômica do Estado do Rio de Janeiro caracteriza-se principalmente pelas grandes reservas de óleo e gás natural na Bacia de Campos, o maior produtor de petróleo do país e também pela disponibilidade de recursos minerais não-metálicos e água mineral.

O petróleo é o recurso mineral mais importante do Brasil, e o Estado do Rio de Janeiro vem sendo o maior contribuinte, com uma participação expressiva, tanto em termos de reservas, como na produção de petróleo e gás natural (Silva, 2007).

Considerando-se as reservas provadas brasileiras de petróleo em 2005, o Estado do Rio de Janeiro tem uma participação expressiva de 87,5%, sendo que as reservas estão localizadas no mar, na Bacia de Campos, consideradas as mais importantes. As reservas provadas de gás natural representaram no mesmo ano 47,4% do total das reservas do país (Silva, 2007).

A importância do petróleo na economia fluminense se dá pelo Produto Interno Bruto - PIB do ano de 2006, estimado pela Fundação CIDE em R\$305,8 bilhões, que cresceu 3,90 % em relação a 2005, superior a do Brasil, com taxa estimada de 2,9% (IBGE, 2006).

Em relação aos minerais não-metálicos e água mineral, a produção em 2005 foi da ordem de R\$ 389 milhões, respondendo as pedras britadas, areia, cascalho e argilas por quase 85% do valor relativo aos minerais não-metálicos e por 80% da produção global do Estado, excluindo o petróleo e o gás natural.

Segundo DRM-RJ (2007), o Estado do Rio de Janeiro, especialmente a Região Metropolitana é considerada o segundo maior centro consumidor de agregados (cimento, brita e areia) de uso na construção civil, no Brasil.

Com relação às Rochas Ornamentais, o Estado do Rio de Janeiro se notabiliza como um pólo de beneficiamento, dispondo de um parque de processamento de Rochas Ornamentais com produção ascendente, além de apresentar, nos últimos anos, um comportamento de expansão de exportações muito superior ao nacional, principalmente, devido à participação de produtos de maior valor agregado. Também é importante salientar que os dois maiores exportadores nacionais estão instalados no Estado do Rio de Janeiro.

As reservas de calcário distribuem-se por nove municípios do estado, totalizando 2,2 bilhões de toneladas de minério. As maiores estão localizadas em Cantagalo, Itaocara e Italva. Juntas, respondem por 98% das reservas totais (Shintaku, 1999).

As conchas calcárias no estado são explotadas na lagoa de Araruama, que se estende pelos municípios de Araruama, São Pedro d'Aldeia e Cabo Frio. A produção bruta de conchas calcárias no estado foi a maior do Brasil (Shintaku, 1999).

No estado do Rio de Janeiro os calcários ocorrem principalmente na faixa Paraíba, descrita acima, e divididas em distritos:

1. Distrito mineiro de Italva – Engloba os distritos de Italva, Bom Jesus de Itabapoana e Itaperuna. O calcário é maciço, predominantemente branco, mais calcítico que dolomítico. Nesse distrito foi englobada a lente de mármore dolomítico de Itaperuna.

2. Distrito mineiro de Cantagalo - Fazem parte desse distrito os municípios de Cantagalo, Itaocara, Cordeiro e Cambuci. Os calcários deste distrito são cristalinos, maciços, formados por grãos de calcita. As rochas calcárias estão intercaladas em gnaisses anfibolíticos.
3. Distrito mineiro da região oeste do estado - Ocorrem nos municípios de Barra do Piraí, Barra Mansa, Valença, Miguel Pereira, Três Rios e Paraíba do Sul. Os calcários são basicamente dolomíticos distribuídos em pequenas e dispersas lentes, encaixadas, em sua maioria, em gnaisses granitíferos do Complexo Paraíba do Sul.

## **4 – LAVRA E PROCESSAMENTO**

### **4.1. Lavra**

A maioria das minas de calcários e dolomitos são lavradas a céu aberto, no entanto em algumas áreas, por razões econômicas ambientais, utiliza-se a lavra subterrânea. Os elementos básicos para uma mina a céu aberto incluem: remoção do capeamento, perfuração, desmonte por explosivos e transporte até a usina de processamento. A seleção dos equipamentos varia de acordo com cada tipo de operação, incluindo capacidade de produção requerida, tamanho e forma do depósito, distância de transporte, estimativa da vida útil da mina, localização em relação aos centros urbanos e outros fatores sociais e econômicos (Freas, R. C. et. al., 2006).

## 4.2. Processamento

O beneficiamento das rochas carbonatadas, em particular as calcárias, depende do uso e especificações do produto final. A lavra seletiva, a catação manual, a britagem em estágio unitário e o peneiramento são os métodos usuais para obtenção de produtos, cuja utilização final não requer rígidos controles de especificações (Sampaio & Almeida, 2008).

A obtenção de produtos, para aplicações consideradas nobres, necessita de um circuito complexo de beneficiamento. Isto acontece quando se busca produtos para as indústrias de: papel, plásticos, tintas, borrachas, entre outras. Nestes casos, exige-se a prática da moagem com mínima contaminação por ferro. Assim, empregam-se moinhos tipo Raymond e, nos casos mais críticos, utilizam-se moinhos autógeno e/ou de bolas, com revestimentos e meio moedor especiais. A contaminação por ferro responde, diretamente, pela queda na alvura dos produtos de rochas carbonatadas, bem como pela diminuição de seu valor agregado (Sampaio & Almeida, 2008).

A flotação, a separação magnética, entre outros, são processos usados para concentração de calcário e/ou remoção das impurezas quando necessária. Desse modo, são obtidos produtos de carbonato de cálcio, por meios físicos de purificação e/ou beneficiamento, com elevados índices de pureza para atender a necessidade do mercado a que se destina. Tais procedimentos são usados nas etapas de concentração e não de purificação, razão pela qual há, em alguns casos, dificuldades no processo de purificação. O emprego de métodos químicos seria a solução, desde que a prática fosse levada a efeito em meio alcalino. Isso não é

comum, pois a maioria dos compostos de ferro é solúvel apenas em meio ácido, portanto, de difícil aplicação para o caso do calcário. Neste dilema, imputa-se ao especialista o uso, cada vez mais racional, da criatividade e imaginação para solucionar as questões caso a caso (Sampaio & Almeida, 2008).

#### 4.2.1 Processamento de carbonato de cálcio natural

O carbonato de cálcio natural com granulometria ultrafina ( $<10\ \mu\text{m}$ ) ou, carbonato de cálcio moído, conhecido por GCC (*ground calcium carbonate*) dispõe de uma variedade de aplicações nas indústrias de papel, plásticos, tintas, indústria de vidros, cerâmicas, entre outras. Nessa direção, foram implantados avanços tecnológicos com o propósito de otimizar os processos, dentre esses, os mais relevantes podem ser: pela caracterização das rochas carbonatadas ou pela moagem e classificação desses carbonatos de cálcio. As maiores transformações manifestaram-se nos projetos relacionados aos circuitos, equipamentos de moagem e classificação ultrafina para o carbonato de cálcio natural. Nesse aspecto, ocorreu um rápido avanço tecnológico na área de informática, com significativa redução do custo de informatização dos equipamentos analíticos. Assim, foi possível disponibilizar no mercado vários equipamentos com maior índice de precisão e baixo custo, especialmente na área de análise instrumental. Desse modo, tornaram-se mais fáceis, rápidas e precisas as medidas de: tamanho de partículas, escoamento de fluídos, alvura e outras propriedades físicas. Progressos adicionais na área de microscopia também tiveram um efeito coadjuvante na obtenção de resultados precisos e confiáveis (Sampaio & Almeida, 2008).

Muitos produtores de carbonato de cálcio natural, tipo GCC, usam os mesmos sistemas de beneficiamento de 10 a 20 anos atrás, pela razão de serem fornecedores para mercados tradicionais, utilizando os mesmos produtos sem nenhuma exigência de inovação. Dessa forma, explica-se a ausência no mercado de novas classes de produtos de calcário ou, mesmo, modificações dos produtos existentes. Por esses e outros motivos explica-se a raridade de esforços dirigidos à modernização dos setores produtivos, especialmente medida pela escassez de investimentos. Quando se buscam novos equipamentos a opção recai, freqüentemente, nos equipamentos de custos mais baixos e, muitas vezes, de segunda mão. Além disso, quando os avanços podem ser feitos, decorrem do acaso, além de integrados aos sistemas tradicionais sem considerar as exigências futuras, por exemplo, a economia de energia. Isso indica, não só a ineficiência do sistema, como também um pensamento contraposto à habilidade em implementar os novos avanços da tecnologia (Sampaio & Almeida, 2008).

A cominuição de carbonato de cálcio pode ser feita via seca, segundo as etapas de: britagem, classificação, moagem em moinho pendular tipo Raymond (Figura 3) ou em moinhos tubulares com bolas, desde que haja cuidado especial para evitar a contaminação por ferro. Para moagem mais fina são utilizados moinhos micronizadores ou de bolas, contudo permanecem os cuidados especiais para evitar a contaminação por ferro (Sampaio & Almeida, 2008).

A moagem de carbonato de cálcio natural para a indústria de papel considera importantes duas faixas granulométricas. A primeira, chamada grossa, na qual o produto encontra-se abaixo de 45  $\mu\text{m}$ , a segunda, chamada de ultrafina, com o produto final da moagem abaixo de 10  $\mu\text{m}$ . No primeiro caso, a maioria das



operações é levada a efeito em moinhos de rolos, método a seco, os quais operam em circuitos fechados com adequados sistemas de classificação. No segundo caso, ainda se empregam os moinhos pendulares (Raymond). Todavia, há necessidade de vários estágios de classificação para atingir a granulometria do produto final. Esse procedimento resulta na elevação da carga circulante da moagem, diminuindo a capacidade nominal do sistema como um todo (Sampaio & Almeida, 2008).

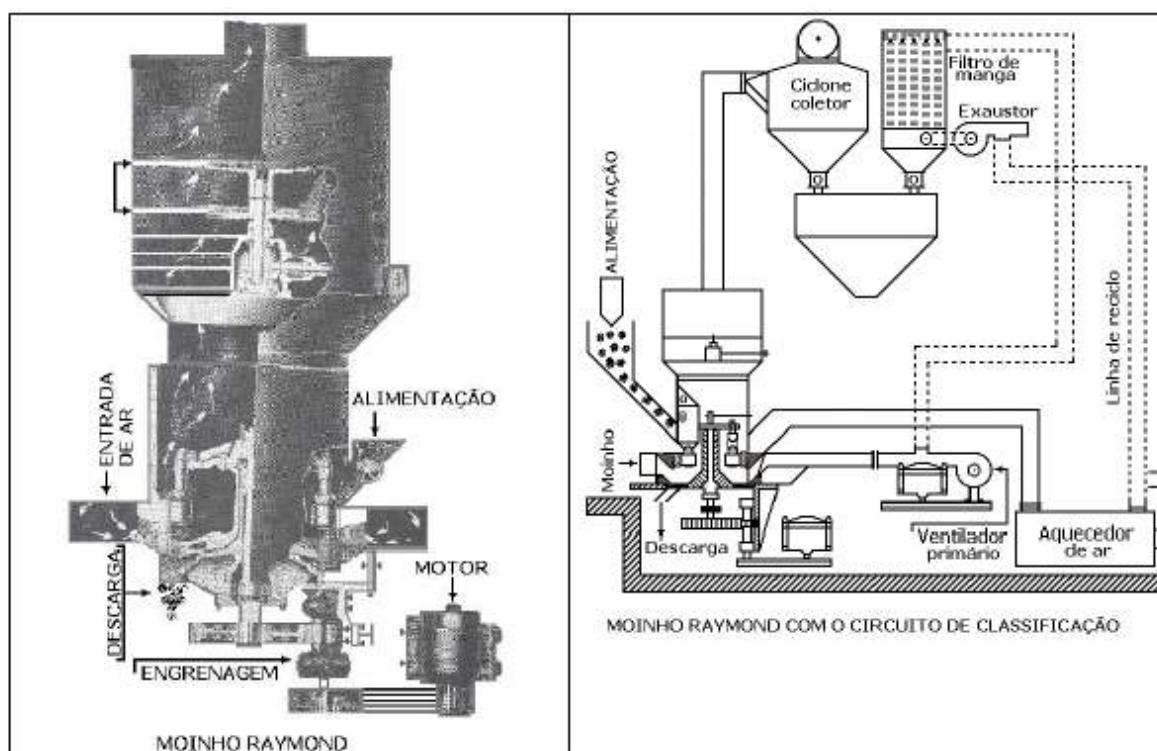


Figura 3: À esquerda uma imagem do moinho pendular tipo Raymond e à direita um diagrama do circuito básico de moagem e classificação com esse moinho.

Fonte: Sampaio & Almeida, 2008

Com referência ao método a úmido, os moinhos de bolas são mais eficientes na moagem a uma granulometria fina. A operação a úmido é mais complexa, todavia, pode ser empregada numa variedade de matérias-primas que, em muitos casos, prepara a alimentação da flotação. Na moagem ultrafina e a úmido de carbonato de cálcio natural, em alguns casos, há necessidade do uso de dispersante

químico. Esse garante a fluidez da polpa, melhorando a eficiência da moagem, mas deve ser avaliado o efeito desse reagente na aplicação do produto final. O material, assim obtido, pode ser usado nas indústrias de papel, plásticos, tintas, entre outras (Sampaio & Almeida, 2008).

Em decorrência dos mercados de papel, tinta e plástico reivindicarem produtos cada vez mais finos, os grandes produtores de carbonato de cálcio natural passaram a investir em novos processos de moagem. Neste contexto, o sistema de classificação recebe maior atenção, tanto no avanço dos circuitos, adicionando mais estágios ao processo, como no desenvolvimento de equipamentos de classificação com melhor desempenho (Sampaio & Almeida, 2008).

O consumo de energia aumenta significativamente para moagem em granulometrias ultrafinas. Consta-se tal fato em ambas as etapas, moagem e classificação, a esta se reserva a maior parcela do consumo. Na área de moagem de carbonato de cálcio natural, os avanços tecnológicos são dirigidos aos sistemas de classificação a seco, onde se observam mudanças, notadamente, na geometria dos equipamentos, com a finalidade de melhorar a diferença de pressão nos equipamentos de classificação. Isso reduz, de forma expressiva, o consumo de energia, comparado ao sistema convencional de classificação (Sampaio & Almeida, 2008).

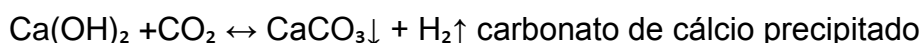
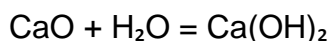
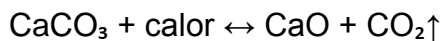
#### 4.2.2 Obtenção de carbonato de cálcio precipitado – PCC

A demanda por produtos cada vez mais puros levou à produção do carbonato sintético conhecido como carbonato de cálcio precipitado – PCC (*precipitated*

*calcium carbonate*). O método de obtenção mais usado consiste na calcinação do calcário, formando cal (CaO) e dióxido de carbono. Nessa etapa da calcinação há uma redução de 44% na massa original do CaCO<sub>3</sub>, em decorrência da liberação do CO<sub>2</sub>. Quando se utilizam calcários magnesianos, essa perda pode atingir o valor de 48%. Nos dois casos a perda é conhecida como perda ao fogo (PF) (Sampaio & Almeida, 2008).

A reação de calcinação é reversível, ou seja, a cal é um produto instável, que ao reagir com água, reação exotérmica, resulta na cal hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>), um produto mais estável, objeto da etapa seguinte.

Finalmente, a cal hidratada ao reagir com dióxido de carbono resulta no carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), que se precipita. A seqüência das reações químicas descreve as etapas relacionadas à obtenção do carbonato de cálcio precipitado.



O carbonato de cálcio precipitado é utilizado, em maior escala, como carga na produção de papel. Em geral, as unidades produtoras de carbonato de cálcio precipitado estão localizadas nas próprias fábricas de papel. Assim, torna-se possível eliminar a etapa de secagem do carbonato, além de utilizar o CO<sub>2</sub> disponível na própria fábrica, insumo necessário à produção do PCC. As vantagens do PCC em relação ao calcário natural (versão GCC) estão ligadas ao índice de alvura bastante elevado e à ausência de impurezas como quartzo, ferro, entre outras (Carvalho e Almeida, 1997).

## **5 - USOS/FUNÇÕES DOS CALCÁRIOS CALCÍTICO E DOLOMÍTICO**

### **5.1 Uso do carbonato de cálcio natural na indústria de papel**

O carbonato de cálcio natural é utilizado pela indústria de papel por suas propriedades, nas quais são: fácil dispersão, superfície hidrofílica, alto valor de alvura, poder elevado de reforçador, baixos índices de dureza e abrasão, baixa viscosidade a alto cisalhamento e boa opacidade (Carvalho & Almeida, 1997).

Este setor consome cerca de 1,3 milhões de toneladas por ano de carbonato de cálcio natural em todo o mundo, precisamente, GCC, numa granulometria que varia desde 4 até 0,5  $\mu\text{m}$ , com a maior parte das partículas entre 1-2  $\mu\text{m}$ . Há uma tendência, pelos fabricantes de papel, para o maior uso de produtos carbonatados, segundo as versões GCC e PCC (Sampaio & Almeida, 2005).

O uso do carbonato de cálcio na indústria papeleira cresce, sistematicamente, desde o seu ingresso no mercado, como substituto do caulim e de óxido de titânio, nas aplicações como carga e cobertura (Luz, 1998).

Em 1995, o caulim era responsável por 65% dos insumos na produção de papel, mas após 2000, o carbonato foi responsável por 60% e vem crescendo ao longo dos anos (Carvalho & Almeida, 1997)

## **5.2 Uso do carbonato de cálcio natural na indústria de plásticos**

Neste setor ocorre um crescimento do consumo igual ao do papel, cerca de 1,3 milhões de t/ano de GCC na produção de resinas e PVC, este com maior parcela do consumo. O GCC com granulometria fina e os polímeros são adicionados à composição dos plásticos para melhorar suas propriedades físicas e as características de processabilidade (Sampaio & Almeida, 2005).

Finalmente, o GCC ultrafino ( $<1,5\ \mu\text{m}$ ) é usado na produção de plásticos, que resultam nas mais variadas aplicações. Assim, são empregados na produção de: fraldas, filmes, móveis, materiais de construção, produtos automotivos, sacolas de lixo, tubos, baldes de lixo, embalagens de alimentos, papéis, garrafas sintéticas, além de outros. Sua adição, na faixa de 15 a 30% em peso, promove as propriedades físicas dos produtos e permite aumentar o rendimento, porque sua condutividade térmica está cinco vezes acima do polietileno ou polipropileno (Sampaio & Almeida, 2005).

Existe uma tendência de utilização do carbonato de cálcio natural em substituição ao carbonato de cálcio precipitado, de custo bem mais elevado. O consumo deste último está limitado a tubos e conexões brancas, pela inexistência, no mercado, de carbonato de cálcio natural de alta alvura ( $>95\%$ ) e grãos muito finos ( $<2\ \mu\text{m}$ ) (Barros & Campos, 1990).

Na tabela 2 mostra as especificações do carbonato de cálcio para a indústria de plástico.

Tabela 2  
Especificações do carbonato de cálcio para a fabricação de plástico.

Composto	Limite
SiO <sub>2</sub>	0,7% - 5,0%
CaCO <sub>3</sub>	98,0%
CaO	50% - 53%
MgO	0,8% - 3,9%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01% – 0,03%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5% - 1,2%
Perda ao fogo	42,0% - 43,0%
Umidade	0,06%

*Fonte:* Barros et.al., 1984, modificado

### 5.3 Uso do carbonato de cálcio na indústria de tintas

As tintas são dispersões de pós, identificados como pigmentos ou cargas, em substâncias macromoleculares, aproximadamente viscosas, chamadas de materiais filmógenos. Líquidos voláteis, solventes ou diluentes, permitem regular a viscosidade do conjunto, facilitando a fabricação e a aplicação.

Os carbonatos de cálcio são extensivamente utilizados em tintas para automóveis, como também para outros setores de tintas. O carbonato de cálcio usado como agente de pintura atua como:

- espaçador e redutor da quantidade de TiO<sub>2</sub> necessário à pintura;

- provedor das propriedades mecânicas dos vidros.

O carbonato de cálcio disponível no mercado para tintas de automóveis encontra-se em duas granulometrias. A primeira, na faixa entre 10 e 3  $\mu\text{m}$ , destina-se (10%) à produção dos leitos de base da tinta. O material ultrafino, com granulometria na faixa entre 1 e 0,7  $\mu\text{m}$ , destina-se (2 a 3%) à cobertura de clareamento. Este produto permite a aplicação da tinta sobre a superfície, em forma de finos leitos, além de exibir um brilho mais intenso que o carbonato de cálcio mais grosso. Por essas e outras razões, são produtos significativamente mais caros (More, 2002, apud Sampaio & Almeida, 2005).

Na indústria de tintas exigem-se as especificações mostradas na tabela 3.

Tabela 3  
Especificações do carbonato de cálcio para fabricação de tintas

Composto	Limite
SiO <sub>2</sub>	3,0%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03%
CaO	53%
Umidade	1%

*Fonte:* Barros et. al., 1984, modificado

#### 5.4 Uso dos carbonatos de cálcio e magnésio na indústria de vidros

A dolomita e/ou aragonita ocupam o terceiro lugar como insumo básico na fabricação do vidro, depois da areia de quartzo e da barrilha (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Esses produtos podem ser usados como fonte de cal na composição, soda-cal-sílica,

dependendo do tipo de vidro a ser fabricado. Ademais, a escolha entre os dois produtos depende da disponibilidade, do preço e do teor de magnésio projetado para o vidro. A cal atua como material fundente sobre a areia de quartzo, aumentando a insolubilidade e a resistência, além de reduzir a fragilidade do vidro. A composição da mistura ponderada das matérias-primas para manufatura do vidro (conhecida simplesmente como "mistura") segue um controle especial em função da qualidade do produto final, o vidro (Sampaio & Almeida, 2005).

A denominação vidro plano refere-se ao vidro fabricado em folhas planas ou chapas que, posteriormente, podem ser usadas para outros fins, como o vidro automotivo. Na fabricação desses produtos, a dolomita é usada, principalmente, em decorrência do óxido de magnésio atuar como estabilizador para melhorar a resistência do vidro contra ataques por gases e umidade, tanto de origem química como natural. A dolomita também atua na redução da temperatura de fusão que aumenta a trabalhabilidade, como também inibe as reações entre o estanho e o vidro no banho de estanho fundido para obtenção de vidros planos (Sampaio & Almeida, 2005).

Dolomita pura, no senso estrito, nunca é usada de forma isolada, isto é, sem calcário, na fabricação de vidro. Paradoxalmente, muita magnésia afeta a dissolubilidade. O ideal é um calcário dolomítico com uma razão  $\text{CaO/MgO}$  de 3/2. A dolomita, com essa composição, facilita aos fabricantes de vidros planos balancear a mistura dolomita/calcário. Na fabricação de vidros para embalagem, a dolomita é usada apenas como fonte de cal, função inversa do mesmo insumo, quando usado na fabricação de vidro plano (Sampaio & Almeida, 2005).



Na Tabela 4, encontram-se registrados os principais insumos da mistura para fabricação de vidro plano.

Tabela 4  
Principais insumos para fabricação de vidro plano

Componentes	Peso (%)	Componentes	Peso (%)
Sílica	51	Calcário	4
Barrilha	16	Sulfato de sódio	1
Dolomita	13	Vidro reciclado	15

*Fonte:* Sampaio & Almeida, 2005

### 5.5 Uso do carbonato de cálcio na indústria cerâmica

A aplicação do calcário, calcítico ou dolomítico, na composição das massas cerâmicas fornece ao produto final uma redução nas expansões térmica e por umidade. Segundo Lira *et. al.* (1997) apud Sampaio & Almeida, (2005), a adição do carbonato de cálcio reduz a expansão, por umidade, do produto final, quando a massa cerâmica contém caulim e quartzo. O CaO reage com a sílica livre amorfa resultante da queima dos componentes da mistura e forma uma fase cristalina cálcica. Ainda, os mesmos pesquisadores encontraram resultados análogos quando utilizaram carbonato de magnésio, porém com concentrações mais elevadas e, também, mais elevadas as temperaturas de queima. Nestas condições há formação de fases cristalinas na forma de alumino-silicatos de magnésio, como safirina (Sampaio & Almeida, 2005).

## 6. MERCADO PRODUTOR

Em pesquisa feita junto ao Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), foi possível identificar várias substâncias referentes ao carbonato como: carbonato de cálcio, calcário, calcário betuminoso, calcário calcítico, calcário conchífero, calcário coralíneo, calcário dolomítico, calcário fosforoso, calcário industrial, calcário magnesiano, calcário para brita, calcário pirobetuminoso, calcário sedimentar, calcário silicoso, mármore, mármore dolomítico, mármore industrial e mármore para revestimento.

No Rio de Janeiro, não se verificou a ocorrência de alguns tipos dessas substâncias como: carbonato de cálcio, calcário betuminoso, calcário coralíneo, calcário fosforoso, calcário industrial, calcário magnesiano, calcário para brita, calcário pirobetuminoso, calcário sedimentar, calcário silicoso, mármore dolomítico, mármore industrial e mármore para revestimento. Os demais tipos estão representados pela Tabela 5, em relação ao Estado do Rio de Janeiro.

Tabela 5  
Situação legal junto ao DNPM de carbonato no estado do Rio de Janeiro

Substâncias	Requerimento de Pesquisa	Autorização de Pesquisa	Requerimento de Lavra	Concessão de Lavra	Disponibilidade	Licenciamento
Calcário	11	50	17	27	5	2
Calcário Calcítico	1	1	0	0	0	0
Calcário Conchífero	0	0	0	3	0	0
Calcário Dolomítico	0	1	2	2	0	0
Mármore	3	11	4	8	4	0
Total	15	63	23	40	9	2

Fonte: Cadastro Mineiro, DNPM, 2009

As empresas de mineração com concessão de lavra, por município, são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2  
Empresas de mineração com concessão de lavra

Município	Empresas de Mineração
Italva	Indústria e Comércio de Cal Maravilha Ltda., Holcim (Brasil) S/A, Enrico Guarneri Ltda., Indústria de Mármore Italva Ltda.
Cantagalo	Cimento Rio Branco S.A., Emmirone Empresa de Mineração Rocha Negra Ltda., Lafarge Brasil S.A., Votorantim Cimentos Brasil S/A, Holcim (Brasil) S/A e Mogileste Construtora, Incorporadora e Empreendimentos Imobiliários Ltda., Empresa de Mineração Melicio Barreto Ltda.
Itaocara	Companhia Industrial de Vidros Civ
Cambuci	Ivil Indústria Vale do Itapemirim Ltda
Barra do Piraí	Mineração Matheus Leme Ltda.
Cordeiro	Votorantim Cimentos Brasil S/A
Araruama	Cia Nacional de Álcalis
Cabo Frio	Cia Nacional de Álcalis
São Pedro da Aldeia	Cia Nacional de Álcalis
Três Rios	Ita Mineração Ltda.
Campos dos Goytacazes	Indústria de Mármore Italva Ltda.

Fonte: Cadastro Mineiro, DNPM, 2009

O Estado do Rio de Janeiro produz os dois tipos de carbonato de cálcio, mas só uma empresa é produtora do carbonato precipitado, Química Industrial Barra do Piraí S/A - Quimbarra, localizada no município de Barra do Piraí, empresa

recentemente adquirida pelo grupo Imerys. A Quimbarra é um dos grandes produtores de carbonato do Brasil, possuindo quatro grandes usinas, duas localizadas no estado do Rio de Janeiro (Barra do Piraí e Piraí), uma em Arcos, Minas Gerais e a última em Ripasa, no estado de São Paulo. Esta empresa utiliza na produção de carbonato de cálcio precipitado, calcário proveniente da região de Arcos em Minas Gerais (Renha, 1996). Na tabela 6 encontra-se as reservas de carbonatos no Estado do Rio de Janeiro.

Tabela 6  
Reservas de carbonatos do Estado do Rio de Janeiro por município - 2005

Municípios	Medida (t)	Indicada (t)	Inferida (t)	Lavrável (t)
Araruama	2.733.463	-	-	2.733.463
Arraial do Cabo	1.250.261	-	-	87.889
Barra do Piraí	367.955	621.249	683.373	367.955
Bom Jesus do Itabapoana	2.314.170	226.665	934.200	2.314.170
Cambuci	14.126.235	3.650.683	5.571.720	14.126.235
Cantagalo	1.067.639.035	421.785.506	37.802.870	1.168.194.977
Italva	79.770.548	94.832.366	5.507.842	76.487.602
Itaocara	750.915.427	-	-	750.915.427
Rio Bonito	2.302.020	-	-	2.302.020
Rio de Janeiro	-	705.469	1.350.000	-
São Pedro da Aldeia	1.235.900	773.556	-	1.235.900
Três Rios	100.000	500.000	1.000.000	85.000
<b>Total</b>	<b>1.922.755.014</b>	<b>523.095.494</b>	<b>52.850.005</b>	<b>2.018.850.638</b>

*Fonte:* Anuário Brasileiro, 2006 (DNPM), modificado

Vale ressaltar que a Companhia Siderúrgica Nacional, sediada em Volta Redonda, é também abastecida de calcário e dolomita da mesma região, em que pese às grandes reservas existentes no Estado do Rio de Janeiro. Esse fato deve-se a falta de ferrovia ligando a região sul, onde se situam os consumidores, a norte do estado, onde estão localizadas grandes reservas de calcário.

## 7. CONCLUSÃO

Verifica-se que o carbonato de cálcio é um mineral muito usado nas indústrias, principalmente nas de papel, plástico, tinta, vidro, cerâmica, farmacêutica, cimento, dentre várias outras.

O carbonato de cálcio é um grande substituto do caulim, como por exemplo, na indústria de papel, já que em 1995 o caulim era responsável por 65% dos insumos na produção de papel, mas após 2000 o carbonato foi responsável por 60% e vem crescendo ao longo dos anos.

O Estado do Rio de Janeiro possui grandes reservas de carbonato de cálcio, distribuídos em três distritos, localizados principalmente no norte e sul do estado, com um total de 2.018.850.638 t de reserva lavrável. As maiores estão localizadas em Cantagalo, Itaocara e Italva. Juntas, respondem por 98% das reservas totais.

No estado do Rio de Janeiro, existem várias empresas produtoras de carbonato de cálcio natural (GCC), mas uma só, a Quimbarra produz o carbonato de cálcio precipitado (PCC).

O estado do Rio de Janeiro não possui uma boa infra-estrutura logística, como por exemplo, a falta de uma ferrovia ligando o norte ao sul do estado, que poderia facilitar e baratear o transporte do calcário. Várias empresas como a Quimbarra e a Companhia Siderúrgica Nacional adquirem este insumo de outro estado brasileiro.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amorim, A. C. de, 2009. *A Indústria do cimento no Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro*, 40f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Barbosa, O. 1954. Évolution du Géosynclinal Espinhaço. *In: INT. GEOL. CONGR.*, 29, Argel, 1952. Comptes Rendues, Sect. XIII, Fasc. 14, p. 17-36.
- Barbosa, A.L.M. & Grossi Sad, J.H. 1983. Geoquímica e petrologia dos charnockitos e rochas afins do complexo Juiz de Fora, *In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DE MINAS GERAIS*, 2, Belo Horizonte. Anais, 75-84. (Boletim 3)
- Barros, V. R., Campos, A. R. de, 1990. Beneficiamento de calcário para as indústrias de tintas e plásticos. Rio de Janeiro: CETEM, Série Tecnologia Mineral, n.46. 22p.
- Barros, V. R., et. al., 1984, Beneficiamento do calcário da região de Cantagalo, RJ. Brasília: DNPM/CETEM, *Série Tecnologia Mineral*, n. 34. 34p. II.
- Batista, M.B.; Braun, O.P.G.; Campos D.A. 1984. *Léxico Estratigráfico do Brasil. Brasília*, DNPM, 541 p.
- Carvalho, E. A. de & Almeida, A. L. M. 1997. *Caulim e carbonato de cálcio: competição na Indústria de papel*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 26p.
- CPRM – Serviço Geológico do Brasil, Projeto Rio de Janeiro, Geologia, *In: <http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=612&sid=26>* acessado em 08/05/2009
- Cordani, U.G.; Delhal, L.; Ledent, D. 1973. Orogêneses superposées dans le précambrien du Brésil sud-oriental. *Revista Brasileira de Geociências*, 3(1): 1-22.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, Anuário Mineral Brasileiro, *In: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2006/substancia%20a-e.pdf>*, acessado em 04/05/2009
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, Cadastro mineiro *In: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=62&IDPagina=40>* acessado em 04/05/2009.

- DRM – Departamento de Recursos Minerais, Mapa Geológico Simplificado do Estado do Rio de Janeiro, *In*: <http://www.drm.rj.gov.br/item.asp?chave=113> acessado em 10/05/2009
- Ebert, H. 1955. Pesquisa na parte sudeste de Minas Gerais e Polígono das Secas. Rio de Janeiro, DGM-DNPM, *Relatório Anual do Diretor*, ano de 1954, publicado em 1955, p. 79-89.
- Ebert, H. 1956a. Resumo dos resultados obtidos no ano de 1955 no sul do Estado de Minas Gerais. Rio de Janeiro, DGM-DNPM, *Relatório Anual do Diretor*, ano de 1955, publicado em 1956, p. 62-81.
- Ebert, H. 1956b. A tectônica do sul do Estado de Minas Gerais e regiões adjacentes. Rio de Janeiro, DGM-DNPM, *Relatório Anual do Diretor*, ano de 1956, p. 97-107.
- Ferrari, A.L. 1990. A geologia do “rift” da Guanabara (RJ) na sua porção centro-ocidental e sua relação com o embasamento pré-cambriano. *In*: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36. Anais, volume 6: 2858-2872.
- Ferrari, A.L. & Silva, M.A.M. 1997. Bacia de Macacu (RJ): proposta de uma nova bacia do Rift Continental do Sudeste do Brasil. *In*: SBG, SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 5 Penedo. Anais, 32-34.
- Ferrari, A.L. et al. 1981b. Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro. Folhas Baía de Guanabara, Itaboraí, Maricá e Saquarema. Escala 1:50.000. Niterói, DRM-RJ/GEOMITEC.
- Figueiredo, M.C.H. & Campos Neto, M.C. 1993. Geochemistry of the Rio Doce magmatic arc, southeastern Brazil. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, 65 (Supl. 1): 63-81.
- Fonseca, M.J.G. et. al. 1979. Folhas Rio de Janeiro, Vitória e Iguape. *In*: Projeto Carta Geológica Do Brasil Ao Milionésimo. Brasília, DNPM, Texto explicativo, 239 p., mapa.
- Freas, R. C., Hayden, J. S., Pryor JR., C. A, 2006. Limestone and Dolomite. *In*: KOGEL, J. E. al, *Industrial Mineral and Rocks* 7th Edition, SME, p. 581- 597.
- Hasui, Y. 1975. Evolução polifásica do Pré-Cambriano a leste de São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências/USP*, Série Científica, 6: 95-108.
- Heilbron, M. 1991. A megassinforma do rio Paraíba do Sul e sua implicação na compartimentação tectônica do setor central da faixa Ribeira. *In*: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 2, São Paulo. Atas, 519-527.
- Heilbron, M. 1993. *Evolução tectono-metamórfica da seção Bom Jardim de Minas, MG, e Barra do Piraí, RJ, Setor Central da Faixa Ribeira*. Instituto de



Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 268 p.

- Heilbron, M.; Mohriak, W.; Valeriano, C.M.; Milani, E.J.; Almeida, J.; Tupinambá, M. 2000. From collision to extension: the roots of the southeastern continental margin of Brazil. *In*: W. MOHRIAK, MTALWANI (eds.): *Atlantic Rifts And Continental Margins* Geologia do Estado do Rio de Janeiro. American Geophysical Union, Geophysical Monography, 115: 1-3.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Dados Estatísticos, *In*: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br) acesso em 05/06/2009.
- Klein, V.C. & Valença, J.G. 1984. Estruturas almofadadas em derrame ankaramítico na Bacia de São José do Itaboraí, Rio de Janeiro. *In*: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro. Anais, volume 9, p. 4335-4345.
- Lamego, A.R. 1936. O maciço do Itatiaya e regiões circundantes. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, p. 1-93. (*Boletim 88*).
- Lima, M.I.C.; Fonseca, E. G. da; Oliveira, E. P. de; Ghignone, J.I.; Rocha, J.M. R. R.M. 1981. Geologia. *In*: Projeto RADAMBRASIL. Folha SD.24 Salvador. Rio de Janeiro, p. 25-192. (Levantamento de Recursos Naturais, 24)
- Lira, C; Alarcon, O.E.; Silveira, M.D. M.; Bianchi, J. A. A.; Honorato, E. L. e Costa, L. 1997. Efeitos da composição e da temperatura de queima na expansão por umidade dos corpos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, n.1, vol.2, p.27-30.
- Luz, A. B. 1998. *Estudo de Oxidação e Redução de Ferro Contido em caulins*. Tese de Doutorado em Engenharia Mineral, EPUSP.
- Machado, R. 1984. *Evolução geológica, análise estrutural e metamórfica da região de Vassouras e Paracambi, porção ocidental do Estado do Rio de Janeiro*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 196 p.
- Machado, R. 1997. *Litogeoquímica e tectônica dos granitóides neoproterozóicos do Cinturão Paraíba do Sul no Estado do Rio de Janeiro*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Livre Docência, 215 p.
- Machado, R. & Demange, M. 1998. Caracterização geoquímica e tectônica dos granitóides pré-colisionais neoproterozóicos do cinturão Paraíba do Sul no Estado do Rio de Janeiro. *In*: H. CONCEIÇÃO, M.J.M. CRUZ, H.J.S. SÁ, P. SABATÉ (eds.) *Contribuição ao estudo dos granitos e rochas correlatas*. Publicação Especial, 5: 21-39.

- Machado, N.; Valladares, C.S.; Heilbron, M.; Valeriano, C.M. 1996. *U/Pb geochronology of the central Ribeira belt: implications for the evolution of brasiliano orogeny. Precambrian Research*, 79: 347-361.
- Martin, L.; Suguio, K.; Dominguez, J.M.L.; Flexor, J.M. 1997. *Geologia do Quaternário costeiro do litoral norte do Rio de Janeiro e do Espírito Santo*. Belo Horizonte, CPRM-FAPESP, 104 p.
- Meis, M.R.M. & Amador, E.D.A. S. 1977. Contribuição ao estudo do Neocenoico da Baixada da Guanabara: Formação Macacu. *Revista Brasileira de Geociências*, 7(2): 150-174
- Moraes, Rego L.F. 1933. *Contribuição ao estudo das formações pré-devonianas de São Paulo*. São Paulo, Instituto de Astronomia e Geofísica
- Oliveira, A.I. de. 1956. Brazil. In: W.F. JENKS (ed.) *Handbook of South American Geology*. Geol. Soc. Am. Memoir, 65: 1-62.
- Oliveira, M.A.F.; Tupinambá, M.; Heilbron, M.; Kawashita, K. 1999. Rb/Sr isochronic ages of a Palaeoproterozoic orthogneiss (Quirino unit) from the central Ribeira Belt, Southeastern Brazil. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil In: SEGEMAR, SIMPÓSIO SUDAMERICANO DE GEOLOGIA ISOTOPICA, 2, Cordoba. Atas, 54-56.
- Riccomini, C. 1989. *O rifte continental do sudeste do Brasil*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 256 p.
- Riccomini, C. & Rodrigues Francisco, B.H. 1992. Idade potássio-argônio do derrame de ankaramito da Bacia de Itaboraí, Rio de Janeiro, Brasil: implicações tectônicas. In: SBG, CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, São Paulo. Anais, 469-470.
- Renha, L.R. de B.S., 1996. Diferentes aplicações de carbonato de cálcio. In: SEMINÁRIO "MINERAIS INDUSTRIAS, POLÍTICA MINERAL E QUALIDADE". São Paulo: ABC, 1996. Mimeo.
- Rodrigues Francisco, B.H. & Cunha, F.L.S. 1978. Geologia e estratigrafia da Bacia de São José, município de Itaboraí, RJ. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, 50: 381-416.
- Rosier, G. F. A. 1952. Secção de geologia – Estado do Rio de Janeiro. In: BRASIL. DNPM/DGM. *Relatório Anual do Director* – Rio de Janeiro: DNPM, p. 28-30.
- Rosier, G.F. 1965. Pesquisas geológicas na parte oriental do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, DNPM/DGM, 222 p. (*Boletim*)

- Rodrigues Francisco, B.H. & Cunha, F.L.S. 1978. Geologia e estratigrafia da Bacia de São José, município de Itaboraí, RJ. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, 50: 381-416.
- Sampaio, J. A; Almeida, S. L. M. 2005. Calcário e Dolomito. *In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. 2005. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. 1. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2005, p.327-350p.
- Sampaio, J. A; Almeida, S. L. M. 2008. Calcário e Dolomito. *In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. 2008. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2008, p.363-387p.
- Schmitt, R.S.; Trouw, R.A.J.; Van Schmus, W. R. 1999. The characterization of a Cambrian (~520 Ma) tectonometamorphic event in the coastal domain of the Ribeira Belt (SE Brazil), using U/Pb in syntectonic veins. *In: SEGEMAR, SIMPÓSIO SUDAMERICANO DE GEOLOGIA ISOTOPICA*, 2, Cordoba. Actas, 363-366.
- Shintaku, I. 1999. Economia Mineral do Estado de Rio de Janeiro. *In: [ftp://ftp.cprm.gov.br/pub/pdf/rj/recmin/recmin\\_referencias.pdf](ftp://ftp.cprm.gov.br/pub/pdf/rj/recmin/recmin_referencias.pdf)*, acessado em 06/06/2009.
- Silva, J.O. 2007. *As incertezas geológicas na previsão de receitas de royalties para o Estado e municípios do Rio de Janeiro*. 200 p. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Geociências. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- Tupinambá, M. 1999. *Evolução tectônica e magmática da Faixa Ribeira na região serrana do Estado do Rio de Janeiro*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 221 p.
- Valladares, C.S. 1996. *Evolução geológica do Complexo Paraíba do Sul, no segmento central da Faixa Ribeira, com base em geoquímica e em geocronologia U/Pb*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 145 p.
- Valladares, C.S.; Heilbron, M.; Figueiredo, M.C.H.; Teixeira, W. 1997. Geochemistry and geochronology of Paleoproterozoic gneissic rocks of the Paraíba do Sul Complex (Quirino Unit), Barra Mansa region, Rio de Janeiro, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 27(1): 111-120.
- Wiedemann, C.M. 1993. The evolution of the Paleozoic, late- to post-collisional magmatic arc of the coastal mobile belt, in the State of Espírito Santo, eastern Brazil. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, 65(1): 163-181. IGCP, Project 61. 55 p.